

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

10.8.2004

REC'D 30 SEP 2004

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2004年 1月23日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2004-015421  
[ST. 10/C]: [JP2004-015421]

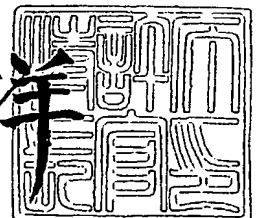
出 願 人  
Applicant(s): 東ソー株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 9月17日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川 洋



【書類名】 特許願  
【整理番号】 211-1291  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C01B 39/02  
【発明者】  
    【住所又は居所】 山口県周南市川崎 1 - 2 - 7  
    【氏名】 板橋 慶治  
【発明者】  
    【住所又は居所】 神奈川県横浜市青葉区つつじヶ丘 2 - 2  
    【氏名】 原田 雅志  
【発明者】  
    【住所又は居所】 山口県周南市宮の前 2 - 1 0 - 2 0  
    【氏名】 佐藤 公一  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000003300  
    【氏名又は名称】 東ソー株式会社  
    【代表者】 土屋 隆  
    【電話番号】 (03)5427-5134  
【先の出願に基づく優先権主張】  
    【出願番号】 特願2003-203618  
    【出願日】 平成15年 7月30日  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 003610  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項 1】

25℃・水蒸気分圧 5 torr における水分吸着量が 28 wt % 以上であり、且つ 100℃・水蒸気分圧 15 torr における水分吸着量との差が 15 wt % ~ 25 wt % であることを特徴とするゼオライト。

## 【請求項 2】

100℃・水蒸気分圧 15 torr における水分吸着量との差が 19 wt % ~ 25 wt % である請求項 1 記載のゼオライト。

## 【請求項 3】

ゼオライトが、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  モル比 3 以上の FAU 型ゼオライトである請求項 1 ~ 2 のいずれかに記載のゼオライト。

## 【請求項 4】

ゼオライト中の交換性陽イオンがプロトンおよび  $\text{Na}^+$  であるか、又はプロトン、 $\text{Na}^+$ 、および  $\text{Na}^+$  以外の一価金属イオン若しくは二価金属イオンである請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のゼオライト。

## 【請求項 5】

ゼオライト中の交換性陽イオンをイオン交換した後、空気又は窒素気流下で加熱処理することを特徴とする請求項 4 に記載のゼオライトの製造方法。

## 【請求項 6】

ゼオライト中の交換性陽イオンをイオン交換した後、水蒸気存在下で加熱処理することを特徴とする請求項 4 に記載のゼオライトの製造方法。

## 【請求項 7】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のゼオライトを含む吸着剤。

## 【請求項 8】

請求項 7 に記載の吸着剤からなるゼオライトー水系ヒートポンプシステム。

## 【請求項 9】

請求項 8 に記載のゼオライトー水系ヒートポンプシステムを利用する温度調整機。

## 【請求項 10】

請求項 8 に記載のゼオライトー水系ヒートポンプシステムを利用する冷却機。

## 【請求項 11】

請求項 8 に記載のゼオライトー水系ヒートポンプシステムを利用する水分除去装置。

## 【請求項 12】

請求項 7 に記載の吸着剤からなるオープンサイクル水分吸脱着システム。

## 【請求項 13】

請求項 12 に記載のオープンサイクル水分吸脱着システムを利用する除湿機。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】ゼオライト、その製造方法およびそれを用いた用途

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、比較的 low 圧下における常温での水分吸着量が大きく、且つ比較的低温で吸着水分を容易に脱離するゼオライトおよびその特性を利用した応用機器に関するものである。また、このような特性を有するゼオライトを利用する住宅用空調機、カーエアコン、冷蔵庫、冷凍機、製氷機、冷水機、低温貯蔵庫、電子機器冷却装置、コンピューター CPU 冷却装置、温水機、保温貯蔵庫、乾燥機、凍結乾燥機、脱水機、などのヒートポンプシステム、およびこのような特性を有するゼオライトを用いた除湿ローターおよびそれを利用する除湿機、除湿冷房機、除湿空調機に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

吸着剤を利用したヒートポンプのアイデアは古くから提案されており、例えば、天然ゼオライトを用いた水の吸着熱による温熱の利用と、太陽熱による脱水後、水分吸着時の水の蒸発潜熱による冷熱利用システムが提案されている（非特許文献 1 および非特許文献 2 参照。）。

## 【0003】

また、Mg イオンなどの二価金属イオンを交換したゼオライトを用いるヒートポンプシステムが提案されている（特許文献 1 参照。）。ヒートポンプシステムを有効に活用するためには、水分吸着熱が大きいことと同時に、水の蒸発潜熱を効率的に冷熱に変換することが大きなポイントである。そのためには、常温付近における吸着量が大きく、且つ例えば 150℃ 以下のより低い再生温度では吸着量が大きく低下する、いわゆる有効吸着量の大きいゼオライトほど利用価値が高いと言える。しかしながら、上記公知文献のゼオライトは、常温付近の吸着量は大きいものの比較的低い 150℃ 以下の再生温度での吸着量との差である有効吸着量は小さい。

## 【0004】

また、除湿空調用および揮発性有機物除去用に有効なゼオライトとして、希土類交換 FAU 型ゼオライトや安定化 FAU 型ゼオライトが提案されている（特許文献 2～6 参照。）。希土類交換ゼオライトや安定化 FAU 型ゼオライトの有効吸着量は十分とは言えず、また高価であるためその用途が自ずから限定されることが欠点である。

## 【0005】

また、特許文献 7 には、FAU 型構造を有するゼオライトを含むヒートポンプ用ゼオライト吸着剤が記載されているが、特に、実際にゼオライトー水系ヒートポンプシステム用吸着剤やオープンサイクル水分吸脱着システム用吸着剤に要求される水分吸脱着量の検討が不十分であった。

## 【0006】

【非特許文献 1】 D. I. Tchernev 著、「Natural Zeolites」、(英国)、Pergamon Press 社出版、1978 年発行、479-485 頁

## 【0007】

【非特許文献 2】 D. I. Tchernev 著、「Proceedings of 5th International Zeolite Conference」、(英国)、Heyden 社出版、1978 年発行、788-794 頁

【特許文献 1】 特開 2001-239156 号公報

【特許文献 2】 米国特許 5503222 号明細書

【特許文献 3】 米国特許 5512083 号明細書

【特許文献 4】 米国特許 5518977 号明細書

【特許文献 5】 米国特許 5535817 号明細書

【特許文献 6】 米国特許 5667560 号明細書

【特許文献7】特開2002-028482号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の目的は、従来技術の問題点を解決するために、常温における水分再吸着量は従来のゼオライトと同等程度に大きく、且つ150℃以下の比較的低い再生温度における吸着量が小さい、いわゆる有効吸着量の大きいゼオライトを提供し、更にそれを利用したヒートポンプシステムや水分吸脱着システム等の応用機器を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは従来技術の問題点を解決するために、ゼオライトの構造、組成、交換イオン種との組合せ、および水分吸着・脱離特性について鋭意検討を重ねた結果、常温における水分吸着量は従来のゼオライトと同等程度に大きく、且つ150℃以下の比較的低温加熱により従来のゼオライト以上に脱水量が大きいゼオライトを見出した。これをヒートポンプシステムに応用して、水分吸着時の吸着熱による温熱発生量と、水の蒸発潜熱による冷熱発生量が共に大きいことを確認して、本発明に至った。

【0010】

本願発明は、25℃・水蒸気分圧5 torrにおける水分吸着量が28 wt %以上であり、且つ100℃・水蒸気分圧15 torrにおける水分吸着量との差が15 wt %～25 wt %であるゼオライトに関するものである。

【0011】

本発明のゼオライトは、25℃・水蒸気分圧5 torrにおける水分吸着量が28 wt %以上であり、好ましくは29 wt %以上であり、より好ましくは30 wt %以上であり、低水蒸気分圧下においてこれまでの水分吸脱着剤を超える水分吸着特性を有している。

【0012】

また、25℃・水蒸気分圧5 torrにおける水分吸着量と100℃・水蒸気分圧15 torrにおける水分吸着量との差が15 wt %～25 wt %、好ましくは19 wt %～25 wt %であり、ゼオライトー水系ヒートポンプ用吸着剤やオープンサイクル水分吸脱着システム用吸着剤に要求される大きな有効吸着量を有しており、ヒートポンプ用ゼオライトとして好適である。

【0013】

ゼオライトは多孔質結晶性アルミノ珪酸塩であり、一般式  
$$xM_2/nO \cdot Al_2O_3 \cdot ySiO_2 \cdot zH_2O$$

(ここで、nは陽イオンMの原子価、xは0.8～1.2の範囲の数、yは2以上の数、zは0以上の数)で表される。ここで陽イオンMはアルミノ珪酸塩骨格の負電荷を補償するために結合しているものである。一般的には、陽イオンMはアルカリ金属やアルカリ土類金属および/または有機陽イオンであるが、他の金属陽イオンと容易に交換することができる。また、鉍酸類で処理するか、あるいはアンモニウム塩でイオン交換したアンモニウム型を熱処理してプロトン型として使用する場合もある。ゼオライトの骨格構造は、珪素およびアルミニウムを中心として4つの酸素が配位した四面体が酸素を共有して三次元的に規則正しく結合したものである。その結晶構造は粉末X線回折図で特徴づけられ、数多くの種類が公知である。ゼオライトはその構造中に約3～10オングストロームの大きさの細孔を有しており、その細孔径と細孔構造はゼオライトの種類により特徴づけられる。

【0014】

上記式の中でzの値が大きいほど水分吸着容量が大きいといえるが、ゼオライトは親水性の強い物質であり、高温まで加熱しないと吸着した水分は容易に脱離しない。このようなゼオライトの性質はゼオライトの種類、Si/Al比の変化、イオン交換などによって多少の変化はあるものの、常温付近における吸着量の大きいものは高温でも吸着量は大きく、常温付近における吸着量と再生温度における吸着量の差を大きく拡大することは非常

に困難であった。

#### 【0015】

ゼオライトー水系ヒートポンプシステムの原理は、脱水されたゼオライト吸着剤に水分が吸着されるときに発生する吸着熱を温熱として利用し、また、吸着する水が蒸発する時の蒸発潜熱を冷熱として利用しようとするものである。またこのシステムは、深夜電力などの未利用エネルギー、ボイラー排熱や工場排熱などの低温排熱、および太陽エネルギーや地熱、温泉熱などの自然エネルギーなどを有効に利用するために考案されたものであり、熱源は一般的に150℃以下の比較的低温のものである。ゼオライトヒートポンプにより冷房、または暖房を行う場合の工率は以下の式によって求められる。

$$\text{冷房工率 } P_c = (W \times Q \times H_c) / T \times f$$

$$\text{暖房工率 } P_h = (W \times Q \times H_h) / T \times f$$

$P_c$  : 冷房工率 ( $\text{kJ} / \text{sec} = \text{kW}$ )

$P_h$  : 暖房工率 ( $\text{kJ} / \text{sec} = \text{kW}$ )

$W$  : 1吸着工程で使用される吸着剤重量 ( $\text{kg}$ )

$Q$  : 吸着時と再生時の水分吸着量の差 ( $\text{kg H}_2\text{O} / \text{kg 吸着剤}$ )

$H_c$  : 水の蒸発潜熱 ( $\text{kJ} / \text{kg H}_2\text{O}$ )

$H_h$  : 水の吸着熱 ( $\text{kJ} / \text{kg H}_2\text{O}$ )

$T$  : 吸着工程と再生工程の切り替え時間 ( $\text{sec}$ )

$f$  : 熱交換効率 (—)

したがって、他の条件が全て同じであるならば、吸着時と再生時の水分吸着量の差  $Q$  が大きいものほど工率が良いことになる。水分吸着等温線で比較する場合は、常温付近で比較的低水蒸気分圧下での吸着量と150℃以下の再生温度で比較的高水蒸気分圧下での吸着量の差が大きいものほど効率良く使用できることになる。

#### 【0016】

ゼオライトー水系ヒートポンプシステムは通常、密封真空系であり、吸着剤が常温付近において多量の水を吸着することによって水の蒸発潜熱を冷熱として取り出す。その際、貯水槽内の水の温度は0℃付近まで低下するように設計されることも多々ある。0℃付近における水の飽和蒸気圧は約5 torrと低く、吸着剤はこのような相対湿度が低い条件下でも大量の水を吸着することが要求される。また、ヒートポンプシステムでは他機関の排熱や自然エネルギーを再生エネルギーとして利用するため、150℃以下の比較的低い再生温度において水を脱着しなければならない。この脱着した水分を凝縮して貯水槽へ戻す際の凝縮槽の温度は室温付近であり、水蒸気圧は吸着時よりも高い。用途およびシステムの使用条件によって水蒸気圧は変化するが、10～50 torrと想定される。したがって、本発明においてはゼオライトー水系ヒートポンプシステムに使用される吸着剤の水分吸着特性を25℃・水蒸気分圧5 torrと100℃・水蒸気分圧15 torrにおける吸着量の差を基準とした。以後、この吸着量の差を単に有効吸着量と呼ぶ。ゼオライトヒートポンプ装置概略図を図1に示す。

#### 【0017】

オープンサイクル水分吸脱着システムにも常温付近で多量の水を吸着し、比較的低い温度で再生できる吸着剤が望まれており、同様の基準で吸着剤を評価しても差し支えない。オープンサイクル水分吸脱着システム用のゼオライト除湿ローター概略図を図2に示す。

#### 【0018】

本発明に用いられるゼオライトの中で好ましいものはFAU型構造を有するものであり、またFAU構造中にプロトンを含め2種以上の交換イオンが含まれるものが好ましい。また、更にこのゼオライトを加熱処理または水蒸気加熱処理したものが好適に使用される。

#### 【0019】

本発明に用いられるゼオライトの中で更に好ましいものは、その  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$

比が3以上のFAU型ゼオライトおよびその修飾品である。ゼオライト中の交換性陽イオンは、プロトンおよび $\text{Na}^+$ であるか、又は、プロトン、 $\text{Na}^+$ 及び $\text{Na}^+$ 以外の一価金属イオン若しくは二価金属イオンである。一価金属イオンは $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ などのアルカリ金属など、二価金属イオンは $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ などのアルカリ土類金属や $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ などの4、6～12族金属などである。これらの交換イオン種は一種類のみでは効果がなく、プロトン、 $\text{Na}^+$ またはプロトン、 $\text{Na}^+$ および $\text{Na}^+$ 以外の一価金属イオン、またはプロトンと $\text{Na}^+$ および二価金属イオンの組合せのどれかである。 $\text{Na}^+$ 以外の一価金属イオンおよび二価金属イオンは一種類である必要はなく、二種類以上の金属イオンの混合物でもよい。

#### 【0020】

プロトンと $\text{Na}^+$ および三価金属イオンの組合せは、ヒートポンプシステムのモデル脱着条件である100℃・水蒸気分圧15 Torrでの吸着量が一価・二価金属イオンの組合せの場合と同等であるが、モデル吸着条件である25℃・水蒸気分圧5 torrでの吸着量も小さく、結果として有効吸着量が小さい。三価金属はイオン交換しにくく、且つそれ自体が高価なものが多く、これらのイオンを用いる利点はない。

#### 【0021】

プロトンはアンモニウムイオンとして交換し、水蒸気加熱処理の際に $\text{NH}_3$ を脱離してプロトンとしてもよい。単純な加熱処理によってもアンモニウムイオンはプロトンに変化するが、本発明の有効吸着量の大きいゼオライトのように、イオン交換操作後の水蒸気加熱処理によっても得ることができる。

#### 【0022】

アンモニウムイオン、一価および二価金属陽イオンは、塩化物、硝酸化合物、酢酸化合物などの塩類水溶液を用いてイオン交換を行えばよい。アンモニウムイオンの代わりに希薄な酸水溶液をもちいても直接プロトン交換してもよい。またイオン交換はひとつずつのイオンに対して順次交換してもよいし、混合イオン水溶液を用いて1回で交換してもよい。

#### 【0023】

イオン交換方法は特に限定されず、バッチ式だけでなく、一般的に用いられるベルトフイルターのような連続式でイオン交換してもよい。

#### 【0024】

ゼオライト中の交換性陽イオンがプロトン及び $\text{Na}^+$ である場合、プロトン交換率は30%以上75%以下が好ましく、 $\text{Na}^+$ 交換率は25%以上70%以下が好ましい。

#### 【0025】

ゼオライト中の交換性陽イオンがプロトン、 $\text{Na}^+$ 、及び $\text{Na}^+$ 以外の一価金属イオン若しくは二価金属イオンである場合、プロトン交換率は30%以上75%以下が好ましく、 $\text{Na}^+$ 交換率と $\text{Na}^+$ 以外の一価金属イオン若しくは二価金属イオン交換率の合計は25%以上70%以下が好ましい。そのうち $\text{Na}^+$ 以外の一価金属イオン若しくは二価金属イオン交換率は1%以上60%以下が好ましく、1%以上30%以下が更に好ましい。

#### 【0026】

本発明のゼオライトは、ゼオライト中の交換性陽イオンをイオン交換した後、空気又は窒素気流下で加熱処理、又はゼオライト中の交換性陽イオンをイオン交換した後、水蒸気存在下で加熱処理によって得ることができる。

#### 【0027】

加熱処理は、空気又は窒素気流下、400℃以上の温度で1時間以上行うことが好ましい。また、水蒸気加熱処理は水蒸気をゼオライトと接触させる方法で、400℃以上の温度で1時間以上行うことが好ましい。加熱する容器は特に限定されず、通常の電気炉や管状炉が好適に使用される。

#### 【0028】

有効吸着量を評価する吸着等温線の測定装置は特に限定されない。吸着による重量増加を検出して測定する電子天秤やスプリングバランスなどにより容易に測定可能である。

## 【0029】

本発明のゼオライトは、ゼオライトを含む吸着剤として用いることができる。

## 【0030】

本発明のゼオライトを含む吸着剤は、ゼオライトを粉末のまま用いてもよいし、粉末スラリーをハニカムローターなどに適切な方法でコーティングしてもよい。ゼオライトに適切な量のバインダや成形助剤を混合して粒状成形体としてもよい。粒状成形体の形状は特に限定されず、使用されるシステムの容器の大きさや充填密度を考慮して形状、大きさが選択される。この際に使用されるバインダは特に限定されないが、熱交換を効率的に行うために、熱伝導度を上げる工夫をすることが好ましい。バインダの添加量が多くなるとその分だけ吸着剤の重量および体積あたりの吸着量が低下するためバインダの混合比は少ない程よいが、使用条件に耐えうる強度を持つように調整することが好ましい。

## 【0031】

本発明における粒状成形体の水分吸着量とは、バインダ分を含まない正味ゼオライト量に換算した水分吸着量である。本発明における粒状成形体の有効吸着量とは、25℃・水蒸気分圧5 torrと100℃・水蒸気分圧15 torrにおける上記水分吸着量の差である。バインダを含む粒状成形体の水分吸着量の計算式を下に示す。

## 【0032】

$$Q_z = Q_{DM} / X$$

$Q_z$  : 正味ゼオライトの水分吸着量

$Q_{DM}$  : 粒状成形体水分吸着量測定値

$X$  : 粒状成形体全重量中のゼオライトの割合

バインダを添加して製造される吸着剤は、ゼオライト粉末にバインダを加えて成形した後、イオン交換、加熱処理、水蒸気加熱処理を施して製造してもよい。また、バインダレス成形体を出発原料として用いてもよい。

## 【0033】

本発明のゼオライトを含む吸着剤は、ゼオライトー水系ヒートポンプシステム、オープンサイクル水分吸脱着システムに用いることができる。このゼオライトを含む吸着剤からなるゼオライトー水系ヒートポンプシステム、オープンサイクル水分吸脱着システムは、再生用熱源として低温排熱、深夜電力、太陽熱、地熱、温泉熱などを用いることが可能であり且つ有害物質を生成しないため環境負荷が小さく、経済的にも優れているという点で有用である。

## 【0034】

ゼオライトー水系ヒートポンプシステムは、温度調整機、冷却機、水分除去装置に利用できる。温度調整機は住宅用空調機、カーエアコン、低温貯蔵庫、温水機、保温貯蔵庫などである。冷却機は冷蔵庫、冷凍機、製氷機、冷水機、電子機器冷却装置、コンピュータCPU冷却装置、凍結乾燥機などである。水分除去装置は乾燥機、脱水機などである。オープンサイクル水分吸脱着システムはゼオライトを用いた吸着剤を有効成分とする除湿ローターを用いた除湿冷房機、除湿空調機などに使用される。

## 【0035】

本発明で使用されるゼオライトは熱に対して非常に安定な結晶であり、水分吸着ー加熱脱着のサイクルを繰り返してもゼオライト構造はほとんど変化せず、水分脱離量の低下もほとんどないことが大きな特徴である。

## 【発明の効果】

## 【0036】

以上のようなゼオライトを用いた吸着剤、これを用いるヒートポンプシステムおよび各種機器は再生用熱源として低温排熱、深夜電力、太陽熱、地熱、温泉熱などを用いることが可能であり且つ有害物質を生成しないため環境負荷が小さく、経済的にも優れている。

## 【実施例】

## 【0037】



以下、本発明を実施例を用いて更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。実施例および比較例の水和はすべて湿度80%の真空デシケーター内に一晚放置することによって行った。実施例および比較例の交換性金属イオンの組成はICP法によって分析し、残りをプロトンとした。表1および2のイオン交換率欄のMはNaおよびプロトン以外の交換性陽イオンである。実施例および比較例の水分吸着特性評価はすべて減圧下350℃で2時間活性化した後、スプリングバランス法によって25℃と100℃の水分吸着等温線を測定し、25℃/5 torrおよび100℃/15 torrにおける吸着量を求めた。実施例及び比較例に記載している水分吸着量は水分吸着量測定前の活性化処理後の脱水ゼオライト100gに吸着する水分量であり、粒状成形体の場合はバインダ分を含まない正味ゼオライト量に換算した値である。吸着等温線の一例を図3に示す。

#### 【0038】

##### <実施例1>

SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比=5.6のFAU型ゼオライト（東ソー製/商品名HSZ-320NAA）をゼオライト中のAlに対して3当量のMgCl<sub>2</sub>および10当量のNH<sub>4</sub>Clを溶解した水溶液中に添加、60℃で20時間攪拌し、Mg<sup>2+</sup>とNH<sub>4</sub><sup>+</sup>をイオン交換した。これを純水で洗浄後、75℃で乾燥した。水和後、電気炉内に粉末を入れ、600℃で1時間水蒸気加熱処理を行った。再び水和した後、組成分析および水分吸着特性評価を行った。その結果を表1に示す。

#### 【0039】

##### <実施例2・3・4>

MgCl<sub>2</sub>のかわりにMnCl<sub>2</sub>（実施例2）、ZnCl<sub>2</sub>（実施例3）、Ba(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>（実施例4）を用いた以外は実施例1と同様の処理と測定を行った。その結果を表1に示す。

#### 【0040】

##### <実施例5・6・7>

MgCl<sub>2</sub>のかわりにCaCl<sub>2</sub>を用い、水蒸気加熱温度を500℃（実施例5）、600℃（実施例6）、700℃（実施例7）とした以外は実施例1と同様の処理と測定を行った。その結果を表1に示す。

#### 【0041】

##### <実施例8・9>

MgCl<sub>2</sub>のかわりにCaCl<sub>2</sub>を用い、CaCl<sub>2</sub>とNH<sub>4</sub>Clの混合比を変え（実施例8：CaCl<sub>2</sub>10当量およびNH<sub>4</sub>Cl3当量、実施例9：CaCl<sub>2</sub>10当量およびNH<sub>4</sub>Cl10当量）、表1に示す組成に調整した以外は実施例1と同様の処理と測定を行った。その結果を表1に示す。

#### 【0042】

##### <実施例10・11・12>

MgCl<sub>2</sub>のかわりにLiClを用い、LiClとNH<sub>4</sub>Clの混合比を変え（実施例10：LiCl10当量およびNH<sub>4</sub>Cl2当量、実施例11：LiCl5当量およびNH<sub>4</sub>Cl3当量、実施例12：LiCl5当量およびNH<sub>4</sub>Cl4当量）、且つイオン交換スラリーのpHを7.5から8に調整し、表1に示す組成にした以外は実施例1と同様の処理と測定を行った。その結果を表1に示す。

#### 【0043】

##### <実施例13・14・15>

SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比=5.6のFAU型ゼオライト（東ソー製/商品名HSZ-320NAA）をゼオライト中のAlに対してそれぞれ0.5当量（実施例13）、1.5当量（実施例14）、3当量（実施例15）のNH<sub>4</sub>Clを溶解した水溶液中に添加、60℃で20時間攪拌し、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>をイオン交換した。これを純水で洗浄後、75℃で乾燥した。水和後、電気炉内に粉末を入れ、600℃で1時間水蒸気加熱処理を行った。再び水和した後、組成分析および水分吸着特性評価を行った。その結果を表1に示す。

## 【0044】

## &lt;実施例16&gt;

$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  比=5.6のFAU型ゼオライト(東ソー製/商品名HSZ-320NAA)をゼオライト中のAlに対して1当量のKClおよび10当量の $\text{NH}_4\text{Cl}$ を溶解した水溶液中に添加、60℃で20時間攪拌し、 $\text{K}^+$ と $\text{NH}_4^+$ をイオン交換した。これを純水で洗浄後、75℃で乾燥した。水和後、電気炉内に粉末を入れ、600℃で1時間水蒸気加熱処理を行った。再び水和した後、組成分析および水分吸着特性評価を行った。その結果を表1に示す。

## 【0045】

## &lt;実施例17・18・19・20・21&gt;

$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  比=5.6のFAU型ゼオライト(東ソー製/商品名HSZ-320NAA)をゼオライト中のAlに対して10当量の $\text{MgCl}_2$ (実施例17)または $\text{MnCl}_2$ (実施例18)または $\text{ZnCl}_2$ (実施例19)または $\text{CaCl}_2$ (実施例20)または $\text{LiCl}$ (実施例21)およびゼオライト中のAlに対して10当量の $\text{NH}_4\text{Cl}$ を溶解した水溶液中に添加、60℃で20時間攪拌し、それぞれ $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$ と $\text{NH}_4^+$ にイオン交換した。これを純水で洗浄後、75℃で乾燥した後、500℃で1時間の加熱処理を行った。水和した後、組成分析および水分吸着特性評価を行った。その結果を表1に示す。

## 【0046】

## &lt;実施例22・23&gt;

$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  比=5.6のFAU型ゼオライト(東ソー製/商品名HSZ-320NAA)をゼオライト中のAlに対して1.5当量の $\text{NH}_4\text{Cl}$ を溶解した水溶液中に添加、60℃で20時間攪拌し、 $\text{Na}^+$ と $\text{NH}_4^+$ にイオン交換した。これを純水で洗浄後、75℃で乾燥した後、600℃(実施例22)及び700℃(実施例23)で1時間の加熱処理を行った。水和した後、組成分析および水分吸着特性評価を行った。その結果を表1に示す。

## 【0047】

## &lt;実施例24・25&gt;

$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  比=5.6のFAU型ゼオライト(東ソー製/商品名HSZ-320NAA)をゼオライト中のAlに対して3当量の $\text{CaCl}_2$ および10当量の $\text{NH}_4\text{Cl}$ を溶解した水溶液中に添加、60℃で20時間攪拌し、 $\text{Ca}^{2+}$ と $\text{NH}_4^+$ にイオン交換した。これを純水で洗浄後、75℃で乾燥した後、600℃(実施例24)及び700℃(実施例25)で1時間の加熱処理を行った。水和した後、組成分析および水分吸着特性評価を行った。その結果を表1に示す。

## 【0048】

## &lt;実施例26・27&gt;

$\text{CaCl}_2$ のかわりに $\text{MgCl}_2$ (実施例26)及び $\text{ZnCl}_2$ (実施例27)を用い、表1に示す組成にした以外は実施例25と同様の処理と測定を行った。その結果を表1に示す。

## 【0049】

## &lt;実施例28・29&gt;

$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  比=4.8のFAU型ゼオライト(東ソー製/商品名HSZ-301NAA)をゼオライト中のAlに対してそれぞれ1.5当量(実施例28)、3当量(実施例29)の $\text{NH}_4\text{Cl}$ を溶解した水溶液中に添加、60℃で20時間攪拌し、 $\text{NH}_4^+$ をイオン交換した。これを純水で洗浄後、75℃で乾燥した。水和後、電気炉内に粉末を入れ、600℃で1時間水蒸気加熱処理を行った。再び水和した後、組成分析および水分吸着特性評価を行った。その結果を表1に示す。

## 【0050】

## &lt;実施例30&gt;

$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  比=5.6のFAU型ゼオライト(東ソー製/商品名HSZ-3

20NAA) とバインダを 100:25 の比で混合・混練し造粒後、600℃で3時間焼成して粒状成形体を作製した。粒状成形体中の正味ゼオライト中の Al に対して3当量の  $\text{CaCl}_2$  及び10当量の  $\text{NH}_4\text{Cl}$  を溶解した水溶液中に粒状成形体を25℃で20時間放置した後、固定床カラムに粒状成形体を移し、上澄み液を更に50℃で20時間循環し、 $\text{Ca}^{2+}$  と  $\text{NH}_4^+$  にイオン交換した。これを純水で洗浄後、75℃で乾燥した。水和後、電気炉内に粉末を入れ、600℃で1時間水蒸気加熱処理を行った。再び水和した後、組成分析および水分吸着特性評価を行った。その結果を表1に示す。

【0051】

<実施例31>

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  比=5.6 のFAU型ゼオライト (東ソー製/商品名HSZ-320NAA) とバインダを 100:25 の比で混合・混練し造粒後、600℃で3時間焼成して粒状成形体を作製した。粒状成形体中の正味ゼオライト中の Al に対して3当量の  $\text{NH}_4\text{Cl}$  を溶解した水溶液で固定床カラムにて50℃で20時間循環し、 $\text{NH}_4^+$  をイオン交換した。これを純水で洗浄後、75℃で乾燥した。水和後、電気炉内に粉末を入れ、600℃で1時間水蒸気加熱処理を行った。再び水和した後、組成分析および水分吸着特性評価を行った。その結果を表1に示す。

【0052】

<実施例32>

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  比=5.6 のFAU型ゼオライト (東ソー製/商品名HSZ-320NAA) とバインダを 100:25 の比で混合・混練し造粒後、600℃で3時間焼成して粒状成形体を作製した。粒状成形体中の正味ゼオライト中の Al に対して3当量の  $\text{CaCl}_2$  及び10当量の  $\text{NH}_4\text{Cl}$  を溶解した水溶液中に粒状成形体を25℃で20時間放置した後、固定床カラムに粒状成形体を移し、上澄み液を更に50℃で20時間循環し、 $\text{Ca}^{2+}$  と  $\text{NH}_4^+$  にイオン交換した。これを純水で洗浄後、75℃で乾燥した後、700℃で1時間の加熱処理を行った。水和した後、組成分析および水分吸着特性評価を行った。その結果を表1に示す。

【0053】

【表 1】

実施例	イオン交換率 (%)			水分吸着量 (g/100g-ゼオライト)		
	M	Na	H	①25℃ /5 torr	②100℃ /15 torr	有効吸着量 (①-②)
1	9	32	59	29	10	19
2	10	31	59	30	10	20
3	10	30	60	29	10	19
4	8	34	58	28	9.5	18.5
5	13	31	56	32	14	18
6	13	31	56	30	10	20
7	13	31	56	29	9	20
8	33	31	36	32	14.5	17.5
9	22	30	48	31.5	12	19.5
10	24	36	40	30.5	12.5	18
11	12	35	53	32	11	21
12	11	35	54	31	10.5	20.5
13	—	62	38	31	11.5	19.5
14	—	43	57	30.5	10	20.5
15	—	37	63	29	8.5	20.5
16	10	30	60	30	9.5	20.5
17	21	31	48	34	19	15
18	21	31	48	33	18	15
19	24	30	46	33	18	15
20	22	30	48	33	18	15
21	24	36	40	33	17	16
22	—	43	57	33	15	18
23	—	43	57	32.5	12.5	20
24	13	31	56	34	17	17
25	13	31	56	32	12	20
26	9	32	59	32	12	20
27	10	30	60	31.5	11.5	20
28	—	44	56	29.5	10	19.5
29	—	37	63	28.5	9.5	19
30	13	31	56	34	15	19
31	—	37	63	32.5	12.5	20
32	13	31	56	32.5	15	17.5

## &lt;比較例 1・2・3&gt;

表 2 に示す一般的なシリカゲル（比較例 1：シリカゲル—A 型、比較例 2：シリカゲル—B 型、比較例 3：日本シリカ工業製／商品名ラポナイト）を水和し、組成分析および水分吸着特性評価を行った。その結果を表 2 に示す。

## 【0054】

## &lt;比較例 4&gt;

$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  比 = 2.0 の Na 型ゼオライト（東ソー製／商品名 A-4）を水和した後、組成分析および水分吸着特性評価を行った。その結果を表 2 に示す。

## 【0055】

## &lt;比較例 5・6&gt;

$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  比 = 2.0 の LTA 型ゼオライト（東ソー製／商品名 A-4）をゼオライト中の Al に対して 10 当量の  $\text{MgCl}_2$ （比較例 5）又は  $\text{CaCl}_2$ （比較例 6）を溶解した水溶液中に添加、60℃で 20 時間攪拌し、イオン交換した。これを純水で洗浄後、75℃で乾燥した。再び水和した後、組成分析および水分吸着特性評価を行った。その結果を表 2 に示す。

## 【0056】

## &lt;比較例 7&gt;

$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  比 = 2.5 の FAU 型ゼオライト (東ソー製 / 商品名 F-9) を水和後、組成分析および水分吸着特性評価を行った。その結果を表 2 に示す。

【0057】

<比較例 8・9>

$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  比 = 2.5 の FAU 型ゼオライト (東ソー製 / 商品名 F-9) をゼオライト中の Al に対して 10 当量の  $\text{MgCl}_2$  (比較例 5) 又は  $\text{CaCl}_2$  (比較例 6) を溶解した水溶液中に添加、60℃で 20 時間攪拌し、イオン交換した。これを純水で洗浄後、75℃で乾燥した。再び水和した後、組成分析および水分吸着特性評価を行った。その結果を表 2 に示す。

【0058】

<比較例 10>

$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  比 = 20 の  $\beta$  型ゼオライト (東ソー製 / 商品名 HSZ-920NHA) を水和後、組成分析および水分吸着特性評価を行った。その結果を表 2 に示す。

【0059】

<比較例 11>

$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  比 = 5.6 の FAU 型ゼオライト (東ソー製 / 商品名 HSZ-320NAA) を水和後、組成分析および水分吸着特性評価を行った。その結果を表 2 に示す。

【0060】

<比較例 12・13・14>

$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  比 = 5.6 の FAU 型ゼオライト (東ソー製 / 商品名 HSZ-320NAA) をゼオライト中の Al に対して 10 当量の  $\text{MgCl}_2$  水溶液 (比較例 12) 又は  $\text{MnCl}_2$  水溶液 (比較例 13) 又は  $\text{LiCl}$  水溶液 (比較例 14) 中に添加、60℃で 20 時間攪拌し、イオン交換した。これを純水で洗浄後、75℃で乾燥した。再び水和した後、組成分析および水分吸着特性評価を行った。その結果を表 2 に示す。

【0061】

<比較例 15>

$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  比 = 5.6 の FAU 型ゼオライト (東ソー製 / 商品名 HSZ-320NAA) をゼオライト中の Al に対して 10 当量の  $\text{LaCl}_3$  水溶液中に添加、60℃で 20 時間攪拌し、イオン交換した。これを純水で洗浄後、75℃で乾燥した。再び水和した後、組成分析および水分吸着特性評価を行った。その結果を表 2 に示す。

【0062】

【表 2】

比較例	イオン交換率 (%)			水分吸着量 (g/100g-ゼオライト)		
	M	Na	H	①25℃ /5 torr	②100℃ /15 torr	有効吸着量 (①-②)
1	—	—	—	10	3	7
2	—	—	—	5	2	3
3	—	—	—	9	3	6
4	—	100	0	26.5	21.5	5
5	54	46	0	34	23	11
6	90	10	0	25	22	3
7	—	100	0	31	23	8
8	74	26	0	37	28	9
9	91	9	0	33	20	13
10	—	<0.5	100	15	7	8
11	—	100	0	30	16	14
12	69	31	0	36	25	11
13	71	29	0	33	18.5	14.5
14	74	26	0	29	16	13
15	53	36	11	24.5	7	17.5

## 【図面の簡単な説明】

## 【0063】

【図1】ゼオライトヒートポンプ装置概略図

【図2】ゼオライト除湿ローター概略図

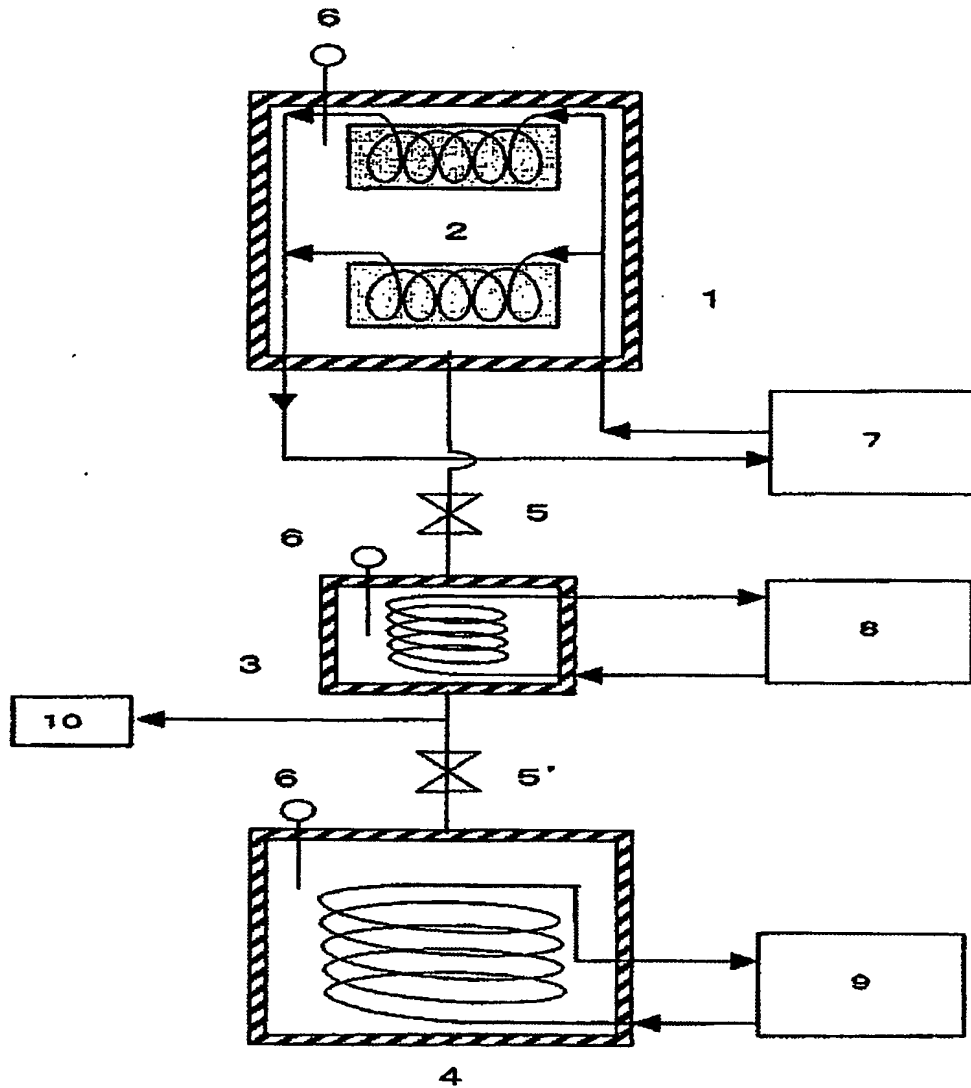
【図3】ゼオライト水分吸着等温線

## 【符号の説明】

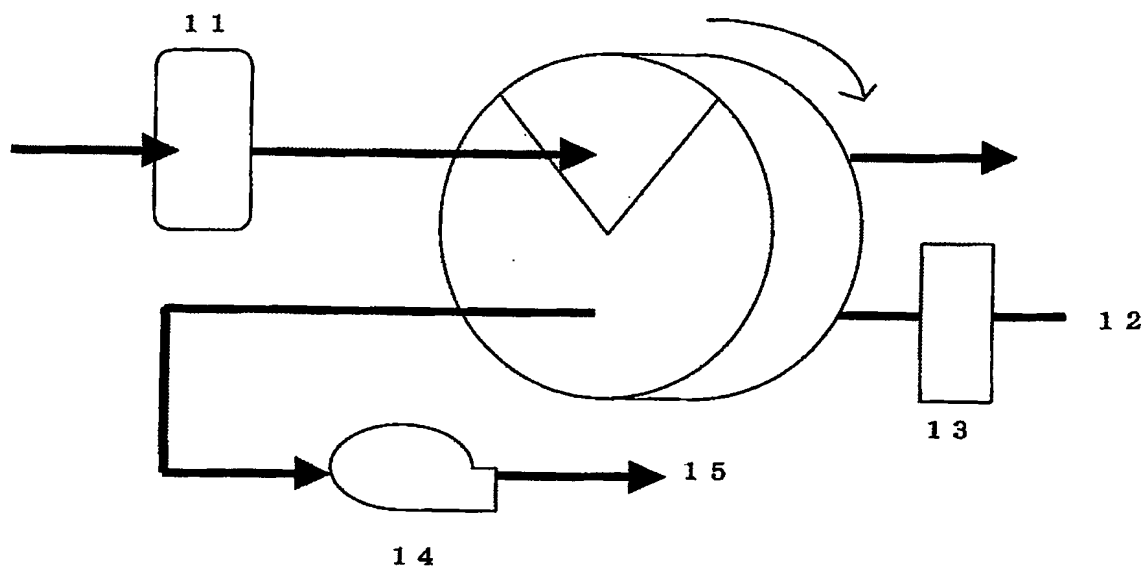
## 【0064】

1. ゼオライト充填槽
2. ゼオライトベッド
3. コンデンサー
4. 貯水槽
- 5、5' . バルブ
6. 温度、圧力センサー
7. 温熱取り出し
8. 冷却水
9. 冷熱取り出し
10. 真空ポンプ
11. 再生ヒーター
12. 含湿空気
13. フィルター
14. ファン
15. 除湿空気

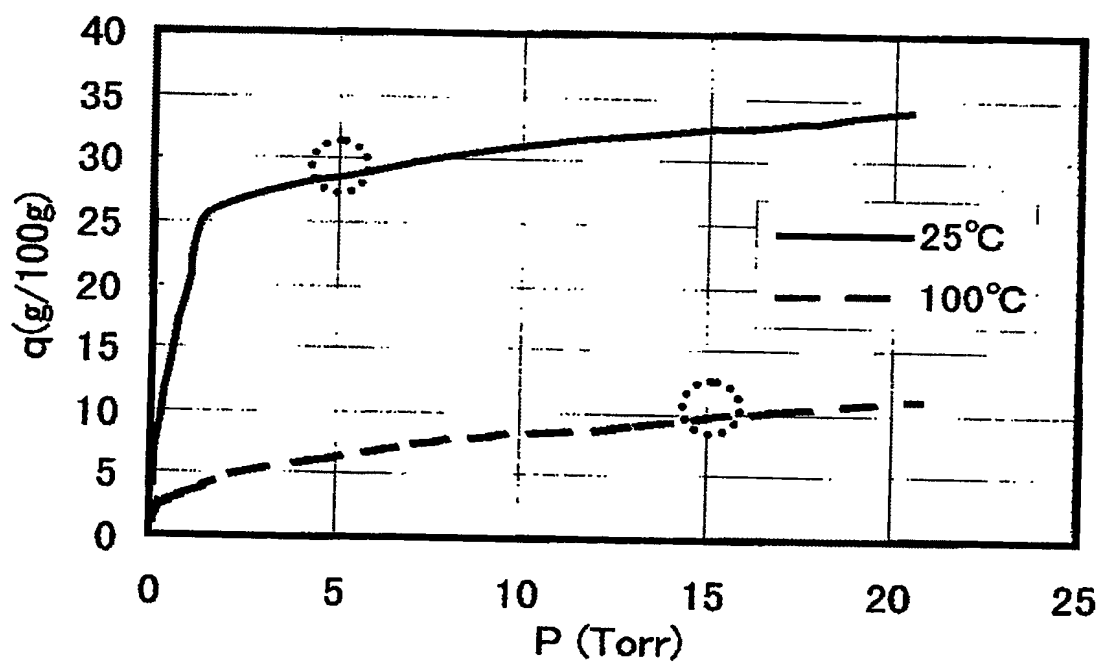
【書類名】 図面  
【図 1】



【図 2】



【図 3】





## 【書類名】 要約書

## 【要約】

【目的】 常温における水分再吸着量は従来のゼオライトと同等程度に大きく、且つ150℃以下の比較的低い再生温度における吸着量が小さい、いわゆる有効吸着量の大きいゼオライトを提供し、更にそれを利用したヒートポンプシステムや水分吸脱着システム等の応用機器を提供する。

【解決手段】 25℃・水蒸気分圧5 torrにおける水分吸着量が28 wt %以上であり、且つ100℃・水蒸気分圧15 torrにおける水分吸着量との差が15 wt %～25 wt %であることを特徴とするゼオライト、および、そのゼオライトを含む吸着剤、並びに、その吸着剤からなるオープンサイクル水分吸脱着システムおよびゼオライト-水系ヒートポンプシステムを用いる。

【選択図】 図3

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 4 - 0 1 5 4 2 1
受付番号	5 0 4 0 0 1 1 2 3 8 4
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 6 年 1 月 2 8 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成16年 1月23日



特願 2 0 0 4 - 0 1 5 4 2 1

ページ： 1/E

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 3 3 0 0]

1. 変更年月日	2 0 0 3 年 4 月 2 1 日
[変更理由]	住所変更
住 所	山口県周南市開成町 4 5 6 0 番地
氏 名	東ソー株式会社